

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-147769

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/38

H01L 21/027

(21)Application number : 10-328491

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 18.11.1998

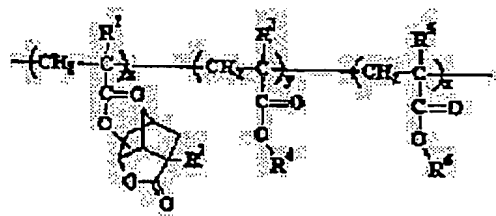
(72)Inventor : MAEDA KATSUMI  
IWASA SHIGEYUKI  
HASEGAWA ETSUO

## (54) NEGATIVE PHOTORESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD USING THE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a negative photoresist material having excellent transparency and durability against etching and high sensitivity to be used for lithography using exposure light especially in a specified range by incorporating at least a specified polymer and a photoacid producing agent which produces an acid by exposure.

**SOLUTION:** This negative photoresist material contains a polymer expressed by the formula and at least a photoacid producing agent which produces an acid by exposure. In the formula, each of R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> and R<sup>5</sup> is a hydrogen atom or methyl group, R<sup>4</sup> is a 3-13C hydrocarbon group having epoxy groups, R<sup>6</sup> is a hydrogen atom or 7-13C org. cyclic hydrocarbon group having carboxyl groups, and x, y, z are numbers satisfying x+y+z=1, 0<x<1, 0<y<1 and 0<z<1. Thereby, the obtd. negative photoresist material has excellent transparency and etching durability and high sensitivity and can be used for lithography using exposure light at <220 nm wavelengths.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-147769

(P 2 0 0 0 - 1 4 7 7 6 9 A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038	601	G03F 7/038	601 2H025
7/004	503	7/004	503 A 2H096
7/38	511	7/38	511
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平10-328491

(22) 出願日 平成10年11月18日 (1998.11.18)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 前田 勝美

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100100893

弁理士 渡辺 勝 (外3名)

最終頁に続く

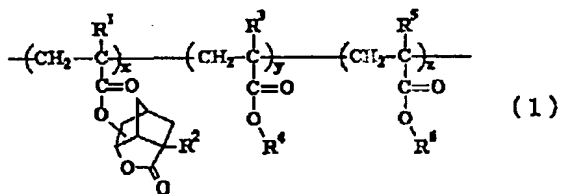
(54) 【発明の名称】 ネガティブフォトリソレジスト材料、及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 220nm以下の光を用いたリソグラフィー用のフォトリソレジスト材料において露光光に対して透明性に優れ、かつエッチング耐性、基板密着性に優れたネガティブフォトリソレジスト材料、及びそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で示される重合体、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を少なくとも含有することを特徴とする。

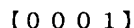
【化1】



(上式において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>5</sup>はエポキシ基を有する炭素数3～13の炭化水素基、R<sup>6</sup>は水素原子またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基を表す。また

x、y、zはそれぞれx+y+z=1、0<x<1、0<y<1、0<z<1を満たす任意の数である。また重合体の重量平均分子量は2000～200000)

【化1】



【0 0 0 2】

【0003】このためArF光を用いたフォトリソグラ

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ArFエキシマレーザ光に代表される220nm以下の短波長光を用いたリソグラフィの場合、微細パターンを形成するためのネガティブフォトレジスト材料には従来の材料では満足できない新たな特性、即ち220nm以下の露光光に対する高透明性とドライエッチング耐性が必要とされている。

【0006】従来のg線(438nm)、i線(365nm)、KrFエキシマレーザ(248nm)用のネガティブフォトリソ材料は主に樹脂と架橋剤からなり、樹脂成分としてはノボラック樹脂あるいはポリ(p-ビニルフェノール)など構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。また架橋剤としては、例えば、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンや3,3'-ジアジジフェニルスルホン等のアジド化合物やメチロールメラミン樹脂が利用されている。しかし、芳香環を有する樹脂は220nm以下の波長の光に対する光吸収が極めて強い。そのため、レジスト表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで透過しないため、微細なレジストパターンの形成が出来ない。このため従来樹脂をそのまま220nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィには適用できない。従って、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有し、220nm以下の波長に対

して透明なネガティブフォトレジスト材料が切望されている。

【0007】ArFエキシマレーザ光(193nm)に対し透明性を持ち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体[武智ら、ジャーナル・オブ・フォトリソロジー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymers Science and Technology)、5巻(3号)、439頁~446頁(1992年)]やイソボルニルメタクリレート単位を持つ共重合体[R. D. アレン(R. D. Allen)ら、ジャーナル・オブ・フォトリソロジー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymers Science and Technology)、8巻(4号)、623頁~636頁(1995年)、および9巻(3号)、465頁~474頁(1996年)]等が提案されている。

【0008】発明者らも以前、これらの要件を満足するレジスト材料として、特開平7-252324号公報、及び特開平8-259626号公報に開示の樹脂を開発した。しかしこれらのフォトレジスト材料は、酸分解性基を有する樹脂と光酸発生剤から成る化学増幅ポジティブフォトレジストで、ポジティブパターンを与えるものであり、上記要件を満足させるネガティブフォトレジストは開発されていない。そこで本発明は、波長が220nm以下の露光光、特に180nm~220nmの露光光を用いたリソグラフィーに用いられる透明性およびエッチング耐性に優れた高感度のネガティブフォトレジスト材料を提供することを目的とする。また、このネガティブフォトレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

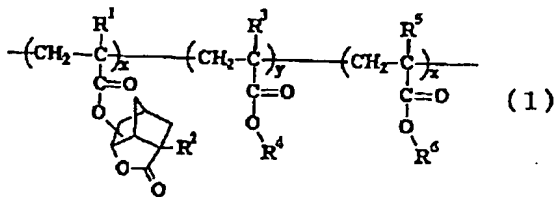
【0009】

【課題を解決するための手段】前記の目的は以下の手段によって達成される。すなわち、本発明は一般式

(1)で示される重合体、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を少なくとも含有することを特徴とするネガティブフォトレジスト材料。

【0010】

【化2】



(上式において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子またはメチル基、 $R^5$ はエポキシ基を有する炭素数3~13の炭化水素基、 $R^6$ は水素原子またはカルボキシル基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基を表す。また $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$ を満たす任意の数である。また重合体の重量平均分子量は2000~200000)を提案するものであり、前記材料にさらに多価アルコールを含有することを含む。また、本発明は前記のフォトレジスト材料を被加工基板上に塗布する工程、180~220nmの波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも有することを特徴とするパターン形成方法を提案するものであり、露光光がArFエキシマレーザ光であることを含む。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに、詳細に説明する。

【0012】一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子またはメチル基である。また $R^5$ はエポキシ基を有する炭素数3~13の炭化水素基であり、具体的には表1に示すようなグリシジル基、3,4-エポキシ-1-シクロヘキシルメチル基、5,6-エポキシ-2-ノルボルニル基、5(6)-エポキシエチル-2-ノルボルニル基、5,6-エポキシ-2-ノルボルニルメチル基、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシルオキシエチル基、3,4-エポキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、3,4-エポキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシルメチル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。また $R^6$ は水素原子またはカルボキシル基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基であり、具体的には表2に示すようなカルボキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシルメチル基、カルボキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、カルボキシアダマンチル基、カルボキシノルボルニル基、カルボキシメチルノルボルニル基、カルボキシイソボルニル基、カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。

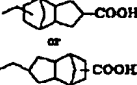
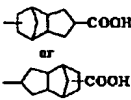

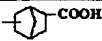
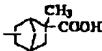


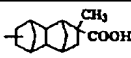
【0013】

【表1】

R <sup>4</sup>	基の化学構造
グリシジル基	
3, 4-エポキシ-1-シクロヘキシル メチル基	
5, 6-エポキシ-2-ノルボルニル 基	
5 (6) -エポキシエチル-2-ノル ボルニル基	
5, 6-エポキシ-2-ノルボルニル メチル基	
3, 4-エポキシトリシクロ [5.2.1. 02,6] デシル基	
3, 4-エポキシトリシクロ [5.2.1. 02,6] デシロキシエチル基	
3, 4-エポキシテトラシクロ [4.4. 0.12,5,17,10] ドデシル基	
3, 4-エポキシテトラシクロ [4.4. 0.12,5,17,10] ドデシルメチル基	

【0014】

【表2】

	基の化学構造
カルボキシ トリシクロ [5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ] デシルメチル基	
カルボキシ トリシクロ [5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ] デシル基	
カルボキシアダマンチル基	
カルボキシノルボルニル基	
カルボキシメチルノルボルニル基	
カルボキシイソボルニル基	
カルボキシ テトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデシル基	
カルボキシ メチルテトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデシル基	

本発明に用いる重合体は、原料である(メタ)アクリレートモノマーをラジカル重合、イオン重合などの通常の重合方法によって得ることができる。例えば乾燥テトラヒドロフラン中、不活性ガス(アルゴン、窒素など)雰囲気下、適当なラジカル重合開始剤[例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)]を加えて50～70℃で0.5～12時間加熱撹拌することにより得られる。また本発明の重合体の重量平均分子量は2000～20000であり、より好ましくは3000～10000である。また共重合体のモノマーの仕込み割合およびその他の重合条件を選定することにより任意の共重合体を得ることができる。

【0015】なお、重合体の原料であるカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基を持つ(メタ)アクリレートモノマーは、発明者らが既に開示した特開平8-259626号公報に記載の方法により得られる。またエポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーのうち、例えば3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシルアクリレートはジシクロペンテニルアクリレートを酢酸中過酢酸でエポキシ化反応に供することで得られる。同様にして5,6-エポキシ-2-ノルボルニルメタクリレートは5-ノルボルネン-2-

メタクリレートをエポキシ化反応に供することで得られる。

【0016】本発明のネガティブフォトリソ材料の構成要素である重合体の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常60～99.8重量部、好ましくは70～99重量部である。

【0017】また本発明に用いる光酸発生剤は、400nm以下、好ましくは180nm～220nmの範囲の光照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における重合体等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0018】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー(Journal of the Organic Chemistry)43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J. V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩など

の化合物)や、2、6-ジニトロベンジルエステル類  
 [O. ナラマス(O. Nalamasu)ら、SPIEプロシーディング、1262巻、32頁(1990年)]、1、2、3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン[タクミウエノら、プロシーディング・オブ・PME'89、講談社、413~424頁(1990年)]、平5-134416号公開特許公報で開示されたスルホサクシンイミドなどがある。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2~15重量部、好ましくは1~10重量部である。

【0019】この含有率が0.2重量部未満では本発明の感度が著るしく低下し、パターン形成が困難になる。また、15重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難となり、さらに現像後に残さ(スカム)が発生し易くなる等の問題を生ずる。

【0020】また本発明に用いる多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセロール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3,5-シクロヘキサントリメタノール、1,2-シクロペンタンジオール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-シクロオクタンジオール、1,5-シクロオクタンジオール、トリシクロデカンジメタノール、2,3-ノルボルナンジオール、2(3)-ヒドロキシ-5,6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、2,3-ジヒドロキシ-5(6)-ヒドロキシメチルノルボルナン、1,4-アンヒドロエリトリオール、L-アラビノース、L-アラビトール、D-セロビオース、セルロース、1,5-デカリンジオール、グルコース、ガラクトース、ラクトース、マルトース、マンノース、マンニトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。多価アルコールの含有率はそれ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常1~40重量部、好ましくは5~30重量部である。また単独でも2

種以上混合してもよい。  
 【0021】本発明のネガティブフォトリソレジスト材料は、使用に際して全構成成分の濃度が5~40重量%となるように溶剤に溶解した後、フィルターでろ過することにより調製される。用いる溶剤として好ましいものは、樹脂、光酸発生剤、多価アルコールからなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方

法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0022】さらに本発明のレジスト材料には、必要に応じて、界面活性剤、色素、塩基性添加剤、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0023】また本発明は、上記ネガティブフォトリソレジスト材料を使用して、被加工基板上にフォトリソレジストのネガティブパターンを形成する方法も提供する。本発明のネガティブパターン形成の方法を図1に示す。まず、図1(A)に示すように、本発明のネガティブフォトリソレジスト材料を被加工基板1上に塗布し、そして60~170℃で、30~240秒間、ホットプレート等の加熱手段を用いてブリーク処理することでレジスト膜2を形成する。次に、図1(B)に示すように、レジスト膜2を露光装置を用いて選択的に露光する。そして露光後、レジスト膜2を加熱処理する。その結果、露光領域では、エポキシ基が、光酸発生剤から発生した酸の作用により開環重合反応を起こし、図1(C)に示すように樹脂の架橋が起こる。また多価アルコールを添加したフォトリソレジスト材料を用いた場合、露光領域では、エポキシ基は酸の作用によりエポキシ基同士だけでなく多価アルコールとも反応するため、多価アルコールを添加しない場合に比べ樹脂の架橋は促進される。そして最後に図1(D)に示すようにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ現像液により、レジスト膜2の未露光部が選択的に溶解除去され、ネガティブパターンが形成される。

【0024】本発明のネガティブフォトリソレジスト材料は220nm以下の光の透明性が高く、ドラエッチング耐性が高く新しいネガティブフォトリソレジスト材料として利用できる。さらに本発明のネガティブフォトリソレジスト材料をフォトリソグラフィ工程に用いることで、ネガテ

ィブパターン形成が可能となる。

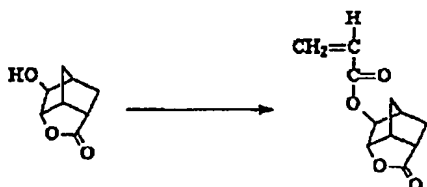
【0025】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

(合成例1) 5-Acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactoneの合成。

【0026】

【化3】

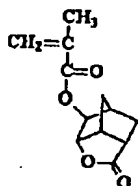


5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone (H. B. Henbestら、J. Chem. Soc., 221-226頁(1959年)) 10g (0.0653mol)、N,N-ジメチルアニリン9.49g、フェノチアジン20mgを乾燥THF60mlに溶解し氷冷する。そこに塩化アクリロイル6.5gを乾燥THF10mlに溶解したものを滴下する。氷冷下2時間、室温で3時間攪拌した後、濾液を減圧下濃縮する。残さにエーテル250mlを加え、0.5N塩酸200ml、飽和食塩水、3%NaHCO<sub>3</sub>水溶液200ml、飽和食塩水、水の順に洗浄する。エーテル層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥後、エーテルを減圧下留去し、析出した白色結晶をヘキサン80ml×2で洗浄することで目的物を5.38g得た(白色固体、収率40%)。融点:96℃; 1H-NMR (CDC13) δ 1.66 (1H, d)、1.78 (1H, d)、1.99-2.11 (2H, m)、2.53-2.62 (2H, m)、3.18-3.25 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.64 (1H, s)、5.89 (1H, dd)、6.11 (1H, dd)、6.43 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2980 (νC-H)、1712, 1773 (νC=O)、1618, 1630 (νC=C)、1186, 1205 (νC-O) cm<sup>-1</sup>

(合成例2) 5-Methacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (下記構造のメタクリレート)の合成。

【0027】

【化4】



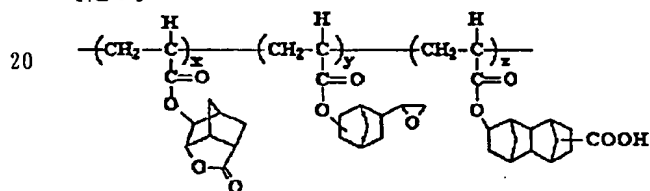
合成例1と同様に但し、塩化アクリロイルに代えてメタクリロイルクロリドを用いて合成した(収率20%)。

1H-NMR (CDC13) δ 1.62 (1H, d)、1.75 (1H, d)、1.92 (3H, s)、1.95-2.16 (2H, m)、2.53-2.66 (2H, m)、3.20-3.28 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.65 (1H, s)、5.62 (1H, dd)、6.10 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2982 (νC-H)、1715, 1780 (νC=O)、1630 (νC=C)、1156, 1178 (νC-O) cm<sup>-1</sup>

(合成例3) 下記構造の重合体(一般式(1))において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>が水素原子、R<sup>5</sup>がエポキシエチルノルボルニル基、R<sup>6</sup>がカルボキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>1',6'</sup>.1<sup>2',3'</sup>']ドデシル基、x=0.2、y=0.47、z=0.33)

【0028】

【化5】



還流管を付けた100mlナスフラスコ中、合成例1で得たアクリレート2gとエポキシエチルノルボルニルアクリレート4.7g、カルボキシテトラシクロドデシルアクリレート4.38gを乾燥テトラヒドロフラン60mlに溶解し、そこにAIBN295mg (モノマー/AIBN=28/1)を加え、アルゴン雰囲気下60~65℃で攪拌する。2時間後放冷し、反応混合物をヘキサン/トルエン(2/1)混合液900mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。更にもう一度再沈精製を行うことにより目的物を5.69g得た(収率51%)。また、この時の共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比から20:47:33であった(x=0.2、y=0.47、Z=0.33)。またGPC分析により重量平均分子量(Mw)は8600(ポリスチレン換算)、分散度(Mw/Mn)は1.45であった。

(合成例4、5) 合成例3と同様に、但しモノマーの仕込み比を変えて重合した。以下の表3にモノマーの仕込み比、重合体の共重合比(x/y/z)、重量平均分子量を示す。

【0029】

【表3】



	化込み比	x/y/z	重量平均分子量
合成例 4	0.1/0.65/0.25	0.1/0.65/0.24	7900
合成例 5	0.4/0.4/0.2	0.4/0.42/0.18	8300

(合成例 6、7) 合成例 3 と同様に、但し AIBN の量 (モノマー/AIBN) を変えて重合した。以下の表 4 に重合体の共重合比、重量平均分子量を示す。

【0030】

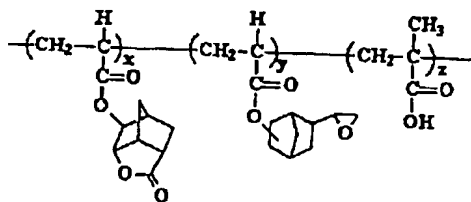
【表 4】

	モノマー/AIBN	x/y/z	重量平均分子量
合成例 6	50/1	0.21/0.46/0.33	14300
合成例 7	200/1	0.2/0.48/0.32	36000

(合成例 8) 下記構造の重合体 (一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が水素原子、 $R^4$  がエポキシエチルノルボルニル基、 $R^5$  がメチル基、 $R^6$  が水素原子、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.47$ 、 $z = 0.33$ )

【0031】

【化 6】

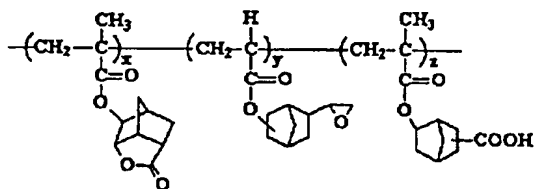


合成例 3 と同様に、但しカルボキシテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、メタクリル酸を用いて合成した。収率 61%、 $M_w = 10800$ 、 $M_w/M_n = 1.55$

(合成例 9) 下記構造の重合体 (一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$  がメチル基、 $R^3$ 、 $R^4$  が水素原子、 $R^5$  がエポキシエチルノルボルニル基、 $R^6$  がカルボキシノルボルニル基、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.47$ 、 $z = 0.33$ )

【0032】

【化 7】



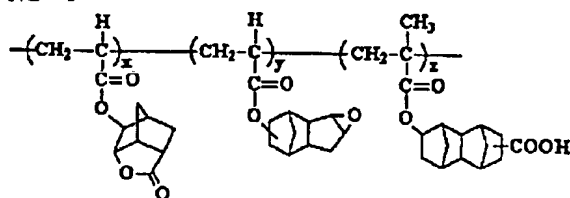
合成例 3 と同様に、但し合成例 1 で得たモノマーの代わりに合成例 2 で得たモノマーを、またカルボキシテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、カルボキシノルボルニルメタクリレートを用いて合成した。収率 53%、 $M_w = 16300$ 、 $M_w/M_n = 1.4$

(合成例 10) 下記構造の重合体 (一般式 (2) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が水素原子、 $R^4$  が 3,4-エポキシトリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デシル基、 $R^5$  がメチル基、 $R^6$  がカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ド

デシル基、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.47$ 、 $z = 0.33$ )

【0033】

【化 8】

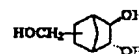


合成例 3 と同様に、但しエポキシエチルノルボルニルアクリレートに代えて 3,4-エポキシトリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デシルアクリレート、カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシルアクリレートに代えてカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシルメタクリレートを用いて合成した。収率 46%、 $M_w = 17000$ 、 $M_w/M_n = 1.5$

(合成例 11) 下記構造の多価アルコール (2,3-ジヒドロキシ-5 (6)-ヒドロキシメチルノルボルナン)

【0034】

【化 9】



2-ヒドロキシメチル-5-ノルボルナン 11 g をピリジン 21 ml に溶解し、そこに無水酢酸 11 ml を滴下し、室温で 12 時間攪拌する。反応混合物を水 100 ml に注ぎ、有機層を酢酸エチル 100 ml で抽出する。そして有機層を 0.5 N 塩酸、3% 炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄する。硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下酢酸エチルを留去することで 2-アセトキシ-5-ノルボルナンを 13 g 得た。次に 90% 酸 50 ml と 30% 過酸化水素水 13 ml の混合物に氷冷下 2-アセトキシ-5-ノルボルナン 13 g を滴下し、さらに室温で 12 時間攪拌する。減圧下酸を留去し、残さにメタノール 30 ml と水酸化ナトリウム 13 g、水 25 ml を加え 45~50℃ で 1 時間反応させる。放冷後酢酸エチル 100 ml で有機層を抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥する。減圧下溶

媒を留去することで、2, 3-ジヒドロキシ-5 (6) -ヒドロキシメチルノルボルナンを 5 g 得た。IR (KBr) 3380 ( $\nu$ O-H)、2950、2860 ( $\nu$ C-H)、1050 ( $\nu$ C-O)  $\text{cm}^{-1}$

#### (実施例 1)

(重合体のエッチング耐性の評価) 合成例 3 で得た樹脂 2 g を乳酸エチル 10 g に溶解し、次いで 0.2  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターを用いてろ過した。次に 3 インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、90℃、60 秒間ホットプレート上でベークを行い、膜厚 0.7  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製 DEM 451 リアクティブイオンエッチング (RIE) 装置を用いて  $\text{CF}_4$  ガスに対するエッチング速度を測定した

(エッチング条件: Power = 100 W、圧力 = 5 Pa、ガス流量 = 30 sccm)。その結果を表 5 に示す。同様に、合成例 10 で得た樹脂についてもエッチング速度を測定した。比較例としてノボラックレジスト (住友化学社製 PFI-15A)、KrF レジストのベース樹脂として使用されているポリ (*p*-ビニルフェノール)、および分子構造に有橋環式炭化水素基も持たない樹脂であるポリ (メチルメタクリレート) 塗布膜の結果も示す。なおエッチング速度はノボラックレジストに対して規格化した。

【0035】

【表 5】

	エッチング速度 (相対比)
合成例 3	1.1
合成例 10	1.05
ポリ (メチルメタクリレート)	1.9
ポリ ( <i>p</i> -ビニルフェノール)	1.2
ノボラックレジスト (PFI-15A)	1

上記の結果から、本発明で用いた樹脂は  $\text{CF}_4$  ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

#### (実施例 2)

(重合体の透明性の評価) 合成例 3 で得た樹脂 2.5 g を乳酸エチル 10 g に溶解し、次いで 0.2  $\mu\text{m}$  のテフ

	解像度 ( $\mu\text{mL}/\text{s}$ )	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
合成例 3 の樹脂を含有するレジスト	0.25	32
合成例 10 の樹脂を含有するレジスト	0.24	28

#### (実施例 4)

(重合体を用いたレジストのパターニング評価 2) 下記の組成からなるレジストを調製した。

- (a) 重合体 (合成例 3) : 2 g
- (b) 多価アルコール (合成例 11) : 0.3 g
- (c) 光酸発生剤 (トリフェニルスルホニウムトリフレート) : 0.04 g
- (d) 乳酸エチル : 11.5 g

ロン (登録商標) フィルターを用い濾過した。次に 3 インチ石英基板上にスピンコート塗布し、90℃、60 秒間ホットプレート上でベークを行い、膜厚 1  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成した。この薄膜について、紫外可視分光光度計を用いて ArF エキシマレーザ光の中心波長である 193.4 nm における透過率を測定した。同様に、合成例 10 で得た樹脂についても測定した。その結果、透過率は合成例 3 で得た重合体が 53%/ $\mu\text{m}$ 、合成例 10 の重合体が 57%/ $\mu\text{m}$  であった。この結果から、本発明の重合体は、単層レジストとして利用可能な透明性を示すことを確認できた。

#### (実施例 3)

(重合体を用いたレジストのパターニング評価 1) 下記の組成からなるレジスト溶液を調製した。

(a) 重合体 (合成例 3) : 2 g

(b) 光酸発生剤 (トリフェニルスルホニウムトリフレート) : 0.04 g

(c) 乳酸エチル : 11.5 g

上記混合物を 0.2  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジスト溶液を調製した。4 インチシリコン基板上に上記レジスト溶液をスピンコート塗布し、80℃ 1 分間ホットプレート上でベークし、膜厚 0.4  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成した。そして空素で充分バージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハーを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通して ArF エキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま 130℃、60 秒間ホットプレート上でベークし、液温 23℃ の 2.38% TMAH 水溶液で 60 秒間浸漬法による現像をおこない、続けて 20 秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の未露光部分のみが現像液に溶解除去されネガ型のパターンが得られた。同様に合成例 10 で得た重合体を用いたレジストについても評価した。表 6 に感度、および解像度の結果を示す。

【0036】

【表 6】

実施例 3 と同様に、露光、ベーク、現像処理を行い、パターニング評価した。同様に多価アルコールとしてトリシクロ [5.2.1.0<sup>2,4</sup>] デカンジメタノール (東京化成工業 (株) 製) を添加したレジストについても評価した。表 7 に感度、および解像度の結果を示す。

【0037】

【表 7】

	解像度 ( $\mu\text{m L}/\text{S}$ )	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
合成例 1 の多価アルコールを含有するレジスト	0.19	6.8
多価アルコールとしてトリシクロデカンジメタノールを含有するレジスト	0.20	9.4

以上実施例 3、及び実施例 4 の結果から、本発明のネガティブフォトレジスト材料は、優れた解像特性を有することが分かった。またパターン剥がれなどの現象がなかったことから、基板密着性にも優れていることが確認できた。さらに多価アルコールを添加することで、解像度、及び感度が向上することも明らかとなった。

【0038】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明のネガティブフォトレジスト材料はドライエッチング耐性、透明性に優れ、更に本発明のネガティブフォトレジスト材料は解像度、基板密着性に優れてお

り、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 (A) ~ (D) は本発明のレジストパターン形成方法を示した断面図である。

【符号の説明】

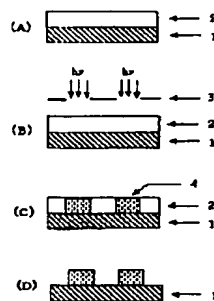
1 : 被加工基板

2 : レジスト膜

3 : マスク

4 : 架橋した領域

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 悦雄

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC08  
AD01 BD23 BE10 CB14 CB41  
CB43 CB55 CC20 FA12  
2H096 AA25 AA27 BA06 EA05 FA01  
GA08